

## 明 細 書

## 1－ヘキセンの製造方法

## 技術分野

本発明はエチレンを三量化する1－ヘキセンの製造方法に関するものである。

5

## 背景技術

タンタル化合物を用いてエチレンを三量化する方法としては、米国特許第 6344594 号明細書および J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 7423 に、タンタル化合物とアルキル化剤とからなる触媒系を用いる方法が開示されている。

- 10 上記2件の開示情報では、反応に及ぼす水分、分子状酸素の量が規定されておらず、脱水、脱酸素が不十分な触媒、エチレンガス、溶媒等を使用すると反応が全く進行しないという問題点があった。

## 発明の開示

- 15 本願発明の方法によれば、優れた選択性で安定的に1－ヘキセンを製造することができる。すなわち、本発明は、タンタル化合物と金属を含有するアルキル化剤とを含む触媒の存在下に、反応系内の水分量がタンタル原子の4モル倍以下および／または反応系内の分子状酸素量がタンタル原子の2モル倍以下である条件下でエチレンを三量化することを特徴とする1－ヘキセンの製造方法を提供する。

20

## 発明を実施するための最良の形態

本発明で使用されるタンタル化合物としては、ハロゲン化タンタルが好ましく、具体例として、五弗化タンタル、五塩化タンタル、五臭化タンタルまたは五沃化タンタル等が挙げられ、好ましくは五塩化タンタルまたは五臭化タンタルである。

- 25 タンタル化合物と共に使用される金属を含有するアルキル化剤としては、ヒドロカルビル金属、ヒドロカルビル金属ハロゲン化物またはアルキルアルミノキサン等が挙げられ、好ましくは、金属種としてスズ、亜鉛、アルミニウム、リチウムまたはマグネシウムを含む低級アルキル金属化合物、アリアル金属化合物、もしくは低級アルキルアリアル金属化合物が挙げられ、更に好ましくは、テトラメチルスズ、テトラエチルスズ、ジメチル亜鉛、メチルリチウム、ト

リメチルアルミニウム、*n*-ブチルリチウム、アリルトリフェニルスズ、トリエチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、テトラフェニルスズ、メチルアルミノキサンまたはメチルマグネシウムブロミド等が例示される。

5 上記アルキル化剤は単独で使用することもできるが、2種類以上を混合して使用することもできる。

タンタル化合物とアルキル化剤は、良好な1-ヘキセン選択性および触媒活性を得るために好適な割合で混合される。タンタル金属/アルキル化剤のモル比は0.1~10が好ましく、更に好ましくは0.25~2であり、より更に好ましくは0.5~2である。

10 タンタル化合物とアルキル化剤の混合およびエチレン三量化反応は通常、溶媒の存在下で実施される。溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロペンタン、シクロヘキサンまたはメチルシクロペンタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメンまたはエチルベンゼン等の芳香族炭化水素、モノクロロベンゼンまたはジクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素、ジクロロメタン、クロロホルムまたは1,1-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素並びに1-ブテン、1-ヘキセンまたは1-オクテン  
15 等のオレフィン類等が挙げられる。触媒活性および1-ヘキセンの選択率の観点から、好ましい溶媒としては、芳香族炭化水素およびハロゲン化芳香族炭化水素が挙げられ、更に好ましくはベンゼン、トルエン、キシレンまたはモノクロロベンゼンが挙げられる。これらの溶媒は単独で使用してもよいし、2種類以上を混合して使用してもよい。

20 タンタル化合物とアルキル化剤の混合およびエチレン三量化反応を実施する際の溶媒中のタンタル化合物の濃度は、特に制限されないが、通常、溶媒1リットルあたり0.0001マイクロモル~100ミリモル、好ましくは0.001マイクロモル~10ミリモルの範囲である。

25 本発明のエチレン三量化反応に用いる触媒は、タンタル化合物と金属を含有するアルキル化剤とを含むものであり、タンタル化合物とアルキル化剤を混合させることにより調製できる。調製方法は特に限定されないが、例えばタンタル化合物とアルキル化剤とを無溶媒もしくは溶媒中で混合させる方法を挙げることができる。タンタル化合物とアルキル化剤の混合を前もって行い、その後エチレンと接触させて三量化反応を実施することができる。また、タンタル化合物とアルキル化剤の混合をエチレン存在下に行い、タンタル化合物とアルキル化剤の混合と同時に三量化反応を開始することも可能である。なお、これら原料の混合順序は特に制限され

ないが、触媒活性および1-ヘキセンの選択率の観点から、タンタル化合物にアルキル化剤を添加していく方が好ましい。

- 本反応の三量化反応の温度は、通常-50～250℃、好ましくは200℃以下であり、より好ましくは0～150℃であり、更に好ましくは10～100℃である。反応圧力は、通常、
- 5 絶対圧力0～300MPaであり、好ましくは0.1～30MPaである。

- 本発明は反応系内の水分量がタンタル原子の4モル倍以下、好ましくは3モル倍以下、より好ましくは2モル倍以下であり、更に好ましくは実質的に無水（水の検出限界より低い濃度であり、約5ppm以下の濃度）の条件下、および／または反応系内の分子状酸素量がタンタル原子の2モル倍以下、好ましくは1.5モル倍以下、より好ましくは1モル倍以下であり、更に好ましくは実質的に無酸素（酸素の検出限界より低い濃度であり、約1ppm以下の濃度）の条件下で実施される。
- 10

- 反応系内の水分量とは、反応系の気相中及び液相中に存在する水分の合計量である。気相中の水分量は露点計により測定でき、液相中の水分量はカールフィッシャー水分計により測定できる。反応方法の違いによる影響やその他の特別の事情等がない限り、反応系内の水分量は、
- 15 通常は、液相中の水分で代表させてもよい。

反応系内の分子状酸素量とは、反応系の気相中及び液相中に存在する分子状酸素の合計量である。気相中の分子状酸素量は酸素濃度計により測定でき、液相中の分子状酸素量はガスクロマトグラフィーにより測定できる。反応方法の違いによる影響やその他の特別の事情等がない限り、反応系内の分子状酸素量は、通常は、液相中の分子状酸素量で代表させてもよい。

- 20 エチレン三量化反応時に反応系中の水分量を本発明の範囲に制御する方法としては、三量化反応前に触媒、エチレンガスまたは溶媒等を脱水剤で処理する方法または溶媒を蒸留する方法を例示することができる。使用される脱水剤は反応に悪影響を及ぼさないものであればよく、特に限定はされないが、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウムまたはカルシウム等の周期表1族および2族元素単体、水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化カルシウムまたは水素化アルミニウム等の周期表1、2または13族元素の水素化物、メチルリチウム、ジメチル亜鉛、トリメチルアルミニウム、n-ブチルリチウム、トリエチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、メチルアルミノキサンまたはメチルマグネシウムブロミド等の周期表1、2、12または13族元素からなる有機金属化合物、酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛、
- 25

酸化アルミニウム、酸化ケイ素または五酸化リン等の周期表1、2、13、14または15族元素酸化物、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化チタン、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化スズ、三塩化リンまたは塩化チオニル等の周期表2、4、12、13、14、15または16族ハロゲン化合物並びにモレキュラーシーブス等のゼオライト等が例示される。これら乾燥  
5 剤は単独で使用してもよいし、2種類以上を混合して使用してもよい。

エチレン三量化反応時に反応系中の分子状酸素量を本発明の範囲に制御する方法としては、三量化反応前に触媒、エチレンガスまたは溶媒等を脱酸素剤で処理する方法、並びに溶媒を蒸留する方法を例示することができる。使用される脱酸素剤は反応に悪影響を及ぼさないものであればよく、特に限定はされないが、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、鉄、ニッケル、パラジウム、白金、銅、亜鉛またはアルミニウム等の周期表  
10 1、2、8、10、11、12または13族元素単体、セリア並びにジルコニア等が挙げられる。これら脱酸素剤は単独で使用してもよいし、2種類以上を混合して使用してもよい。また、凍結脱気などの操作によっても分子状酸素量を削減することができる。

本反応は、回分式、半連続式または連続式のいずれでも実施しうる。反応終了後、反応液に、  
15 例えば水、アルコール、塩酸または水酸化ナトリウム水溶液等の失活剤を添加して反応を停止させる。反応停止後、蒸留や抽出と言った公知の操作により目的とする1-ヘキセンを分離することができる。また、反応を停止させることなく、蒸留によって目的とする1-ヘキセンを分離することもできる。

## 20 実施例

以下に、本発明を実施例を用いて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

### 実施例1～13

25 オートクレープに窒素下で、表1に示した量の含水トルエン（水分量163ppm）を仕込み、更に合計4.2mLとなるように脱水トルエン（水分量8ppm、酸素量<1ppm）を加えた。ガスタイトシリンジを用いて常圧で表1に示す量の酸素ガスを加え、温度を40℃に安定させた後、エチレンを0.6MPaまで加圧し安定させた。ここに五塩化タンタル25.1mgを脱水トルエン7mLに溶解させた溶液0.5mL（五塩化タンタルとして5μmol）、

ジメチル亜鉛(アルドリッチ製、2 mol/L-トルエン溶液)を脱水トルエンで希釈し、0.0175Mとした溶液286  $\mu$ L (5  $\mu$ mol)を仕込み、表1に示した時間反応させた。反応容器を室温まで冷却し、次いで常圧に戻した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分を、ろ紙を用いてろ別し、これを風乾後、減圧下で乾燥してその重量を測定した。結果を表1に示す。

上記において、液相の水分量はカールフィッシャー水分計(平沼AQ-6、カールフィッシャー電量法、発生液:ハイドラナール クーロマット AG(林純薬社製)、対極液:ハイドラナール クーロマット CG(林純薬社製))により測定した。また、気相中の水分量は露点計により測定し、1 ppm以下であることを確認した。

- 10 液相中の分子状酸素量はガスクロマトグラフィー(島津GC-14A、検出器:TCD カラム:モレキュラーシーブ5A)により測定した。また、気相中の分子状酸素量は酸素濃度計により測定し、1 ppm以下であることを確認した。

表 1

実施例	1	2	3	4	5
TaCl <sub>5</sub> ( $\mu$ mol)	5	5	5	5	5
含水トルエン(ml)	0	0.32	0.62	1.12	1.81
全水分量( $\mu$ mol)	1.6	4.0	6.2	10.0	15.0
酸素ガス( $\mu$ l)	0	0	0	0	0
( $\mu$ mol)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
反応時間(h)	1.1	1.1	1.2	1.2	2.9
1-ヘキセン活性 (mol/mol-Ta/h)	469	512	413	293	5.1
1-ヘキセン選択率(%)	96.2	95.4	94.5	87.3	26.6

実施例	6	7	8	9	10
TaCl <sub>5</sub> ( $\mu$ mol)	5	5	5	5	5
含水トルエン(ml)	0	0	0	0	0.51
全水分量( $\mu$ mol)	1.6	1.6	1.6	1.6	5.4
酸素ガス( $\mu$ l)	20	60	120	220	20
( $\mu$ mol)	1.0	2.8	5.5	9.9	1.0
反応時間(h)	1.0	1.1	2.5	3.0	1.1
1-ヘキセン活性 (mol/mol-Ta/h)	464	319	68	23	389
1-ヘキセン選択率(%)	97.1	98.3	99.5	100	97.4

5

実施例	11	12	13
TaCl <sub>5</sub> (μmol)	5	5	5
含水トルエン(ml)	0.51	0.51	0.51
全水分量(μmol)	5.4	5.4	5.4
酸素ガス(μl)	60	120	220
(μmol)	2.8	5.5	9.9
反応時間(h)	1.6	1.4	3.0
1-ヘキセン活性 (mol/mol-Ta/h)	147	105	20
1-ヘキセン選択率(%)	99	99.5	100

## 10 産業上の利用可能性

本願発明の方法によれば、優れた選択性で安定的に1-ヘキセンを製造することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. タンタル化合物と金属を含有するアルキル化剤とを含む触媒の存在下に、反応系内の水分量がタンタル原子の4モル倍以下および／または反応系内の分子状酸素量がタンタル原子の2モル倍以下である条件下でエチレンを三量化することを特徴とする1-ヘキセンの製造方法。
- 5 2. 反応系内の水分量がタンタル原子の3モル倍以下である請求項1に記載の1-ヘキセンの製造方法。
3. 反応系内の水分量がタンタル原子の2モル倍以下である請求項1に記載の1-ヘキセンの製造方法。
- 10 4. 反応系内の水分量が実質的に無水である請求項1に記載の1-ヘキセンの製造方法。
5. 反応系内の分子状酸素量が1.5モル倍以下である請求項1～請求項4のうちの請求項に記載の1-ヘキセンの製造方法。
6. 反応系内の分子状酸素量が1モル倍以下である請求項1～請求項4のうちの請求項に記載の1-ヘキセンの製造方法。
- 15 7. 反応系内の分子状酸素量が実質的に無酸素である請求項1～請求項4のうちの請求項に記載の1-ヘキセンの製造方法。
8. タンタル化合物がハロゲン化タンタルである請求項1～請求項7のうちの請求項に記載の製造方法。
9. タンタル化合物が五塩化タンタルまたは五臭化タンタルである請求項1～請求項7のうちの請求項に記載の製造方法。
- 20 10. アルキル化剤がヒドロカルビル金属、ヒドロカルビル金属ハロゲン化物またはアルキルアルミノキサンである請求項1～請求項9のうちの請求項に記載の製造方法。
11. アルキル化剤が、テトラメチルスズ、テトラエチルスズ、ジメチル亜鉛、メチルリチウム、トリメチルアルミニウム、 $n$ -ブチルリチウム、アリルトリフェニルスズ、トリエチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、テトラフェニルスズ、メチルアルミノキサンまたはメチルマグネシウムプロミドである請求項1～請求項9のうちの請求項に記載製造方法。
- 25